

ihm als höchste Ehrung. So hat er nie aufgehört, sich bei uns in Gießen zu Hause zu fühlen, so gehört er zu uns und so ist es auch wohlgetan, daß die Reihe der Erinnerungstage in diesem Jahre so schön ausklingt in diesem Gedenkfest der Heimat.

## Mitteilungen.

### 165. Fritz Paneth: Über Wismutwasserstoff und Poloniumwasserstoff.

(Eingegangen am 27. Juli 1918.)

1. Frühere Versuche, Wismutwasserstoff darzustellen.

Fast in jedem Lehr- oder Handbuch der anorganischen Chemie findet sich die Bemerkung, daß Wismut entsprechend seinem stärker metallischen Charakter nicht mehr imstande ist, eine Wasserstoffverbindung nach Art des Arsen- oder Antimonwasserstoffs zu geben. Zu dieser Meinung führte das Fehlschlagen aller bisherigen Versuche, Wismutwasserstoff zu gewinnen, von denen übrigens, wie meist bei negativen Ergebnissen, wohl nur ein Bruchteil in die Literatur übergegangen ist. Zwar glaubte Meurer<sup>1)</sup> im Jahre 1843 gasförmigen Wismutwasserstoff durch einfache Entwicklung von Wasserstoff in einer Wismuttrichloridlösung erhalten zu haben, Schloßberger und Fresenius<sup>2)</sup> erbrachten aber bald darauf den Beweis, daß hier eine Verwechslung mit Antimonwasserstoff vorgelegen haben müsse; sie selber bemühten sich ohne Erfolg, ihn durch Zersetzung einer Legierung von Natrium, Quecksilber und Wismut darzustellen. Bei der metallischen Natur des Wismuts hielten manche die Bildung eines festen Hydrürs für wahrscheinlicher; die experimentellen Angaben, die sich hierüber in der Literatur finden, beruhen aber auf recht mangelhaften Untersuchungen. Das gilt sowohl von den Beobachtungen von Ruhland<sup>3)</sup> und Duter<sup>4)</sup> über Veränderungen von Wismutkathoden bei der Elektrolyse, wie von der neueren Angabe von Vournasos<sup>5)</sup>, daß sich durch Erhitzen von Kaliumbismutid im Wasserstoffstrom eine feste Verbindung von Wismut und Wasserstoff gewinnen lasse, deren Analyse ungefähr mit der Formel  $\text{BiH}_2$  übereinstimme; die in Aussicht gestellte exaktere Untersuchung der Substanz ist bisher nicht erschienen.

<sup>1)</sup> Meurer, Ar. [2] 36, 33 [1843].

<sup>2)</sup> Schloßberger und Fresenius, A. 51, 418 [1844].

<sup>3)</sup> Ruhland, Schweigers Journ. f. Phys. u. Chem. 15, 417 [1815].

<sup>4)</sup> E. Duter, C. r. 109, 108 [1889]; s. auch die Kritik dieser und ähnlicher Angaben bei G. Bredig und F. Haber, B. 31, 2741 [1893].

<sup>5)</sup> A. C. Vournasos, B. 44, 3266 [1911].

Weitaus die eingehendsten Versuche zur Darstellung eines gasförmigen oder festen Wismutwasserstoffs, über die ein Bericht vorliegt, wurden im Jahre 1911 von Vanino und Zumbusch<sup>1)</sup> unternommen, sie leiteten Wasserstoff über niedrig schmelzende Wismutlegierungen<sup>2)</sup> ließen naszierenden Wasserstoff in neutraler und schwach saurer Lösung auf Wismutverbindungen einwirken, zersetzten Wismutlegierungen mit verdünnten Säuren, brachten Calciumhydrür mit Wismut und Wismutoxyd in Reaktion, unterphosphorige Säure mit Wismutsulfatlösung, studierten die katalytische Wirkung von Platin, Nickelasbest, Nickelpulver und Palladium, den Einfluß von aktiviertem Aluminium auf eine Wismutmannitlösung usw. Bei keinem Versuch fanden sie die geringste Andeutung für die Bildung eines gasförmigen oder festen Wismuthydrürs.

Während es also bisher nicht gelungen ist, die Existenz eines Wismutwasserstoffs nachzuweisen, kennen wir verschiedene, gut definierte Substanzen, die als Derivate des Formeltypus  $\text{BiH}_3$  aufgefaßt werden können. Hierher gehören die mit Sicherheit festgestellten Verbindungen  $\text{Na}_3\text{Bi}$ <sup>3)</sup>,  $\text{K}_3\text{Bi}$ <sup>3)</sup>,  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ <sup>4)</sup> und die wahrscheinlich existierende  $\text{Tl}_3\text{Bi}$ <sup>5)</sup>, ferner zahlreiche Wismutalkyl- und -arylverbindungen von der allgemeinen Formel  $\text{BiR}_3$ <sup>6)</sup>. Die Frage, ob die Legierungen von Calcium und Barium mit Wismut Verbindungen von der Formel  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  resp.  $\text{Ba}_3\text{Bi}_2$  enthalten, ist noch nicht entschieden<sup>7)</sup>. Von einigen Forschern ist nach Herstellung der genannten Metallverbindungen des Wismuts auch untersucht worden, ob bei der Zersetzung durch Wasser oder verdünnte Säuren ein Wismutgehalt des ent-

<sup>1)</sup> L. Vanino und E. Zumbusch, *Ar.* **249**, 483 [1911].

<sup>2)</sup> M. Joannis, *C. r.* **114**, 585 [1892]; P. Lebeau, *C. r.* **130**, 502 [1900]; N. S. Kurnakow, *Z. a. Ch.* **23**, 439 [1900]; C. H. Mathewson, *Z. a. Ch.* **50**, 171 [1906]; A. C. Vournasos, loc. cit. und *C. r.* **152**, 714 [1911].

<sup>3)</sup> D. P. Smith, *Z. a. Ch.* **56**, 109 [1908]; A. C. Vournasos, loc. cit.

<sup>4)</sup> G. Grube, *Z. a. Ch.* **49**, 72 [1906].

<sup>5)</sup> M. Chikashigé, *Z. a. Ch.* **51**, 328 [1906]; s. dagegen N. Kurnakow, S. Žemčuzžny und W. Tararin, *Z. a. Ch.* **83**, 200 [1913].

<sup>6)</sup> Löwig, *A.* **75**, 355 [1850]; Broed, ebenda **82**, 106 [1852]; Dünhaupt, ebenda **92**, 371 [1854]; A. Michaelis und A. Polis, *B.* **20**, 54 [1887]; A. Marquardt, ebenda **20**, 1516 [1887]; A. Gillmeister, ebenda **30**, 2843 [1897]; P. Pfeiffer, ebenda **37**, 4620 [1904]; L. Cambi, *R.A.L.* **21**, I 773 [1912]; P. Pascal, *Bl.* [3] **11**, 595 [1912]; S. Hilpert und M. Ditmar, *B.* **46**, 1675, 3738 [1913]; F. Challenger, *Soc.* **105**, 2210 [1914]; **107**, 16 [1915]; **109**, 250 [1916].

<sup>7)</sup> H. Caron, *A.* **111**, 114 [1859]; *C. r.* **48**, 440 [1859]; H. Moissan, *C. r.* **127**, 581 [1898]; L. Doński, *Z. a. Ch.* **57**, 185 [1908].

stehenden Wasserstoffs wahrzunehmen ist, aber weder bei den Legierungen des Wismuts mit Natrium<sup>1)</sup> und Kalium<sup>2)</sup>, noch bei denen mit Calcium<sup>3)</sup>, Barium<sup>4)</sup> und Magnesium<sup>5)</sup> konnte die erwartete Bildung gasförmigen Wismutwasserstoffs beobachtet werden, wogegen die Zersetzung der analogen Antimonlegierungen stets neben Wasserstoff nachweisbare Mengen von Antimonwasserstoff liefert. Es unterliegt darum gar keinem Zweifel, daß Wismut eine bedeutend geringere Neigung als Antimon hat, seine drei negativen Valenzen zu betätigen; wichtig ist in diesem Zusammenhang auch die Tatsache, daß sich in seinen Legierungen mit Kupfer, Silber, Zink, Cadmium, Eisen, Aluminium und Chrom keine Verbindungen auffinden ließen, während bei Antimon — abgesehen von den auch beim Wismut vorkommenden Metallverbindungen — folgende Formeln, in denen seine Wasserstoff-Valenz zum Ausdruck kommt, festgestellt worden sind:  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{AlSb}$ ,  $\text{CrSb}$ <sup>6)</sup>.

Trotz des Fehlschlagens aller bisherigen Versuche erschien es nicht zwecklos, die Darstellung von Wismutwasserstoff nochmals in Angriff zu nehmen. Denn für das Mißlingen konnten drei Gründe maßgebend sein: Entweder daß die Verbindung tatsächlich nicht existiert, oder daß sie außerordentlich unbeständig ist, oder endlich, daß sie sich in der Regel nur in verschwindend geringer Menge bildet. Wie meine Versuche ergeben haben, ist nur der dritte Grund für die bisherigen Mißerfolge verantwortlich zu machen, denn ein gasförmiger Wismutwasserstoff existiert und ist auch genügend beständig, um eine Untersuchung seiner Eigenschaften zu ermöglichen.

## 2. Neue Methode der Untersuchung.

Ich habe mir bei meiner Versuchsanordnung die Erfahrungen der Isotopenforschung zunutze gemacht<sup>7)</sup>. Wir kennen heute bekanntlich außer dem gewöhnlichen Wismut vier radioaktive Wismutarten, das Radium C, Thorium C, Aktinium C und Radium E. Nun sind wir auf Grund zahlreicher experimenteller Untersuchungen zu der An-

<sup>1)</sup> M. Joannis, loc. cit.; A. C. Vournasos, loc. cit.

<sup>2)</sup> A. C. Vournasos, loc. cit.    <sup>3)</sup> H. Caron, loc. cit.

<sup>4)</sup> H. Caron, loc. cit.

<sup>5)</sup> L. Vanino und E. Zumbusch, loc. cit.

<sup>6)</sup> Siehe die zusammenfassende Bearbeitung von G. Tammann, Z. El. 14, 789 [1908].

<sup>7)</sup> Begriff und Wort »Isotopie« stammen von Frederick Soddy; über die Bedeutung siehe z. B. seine Chemie der Radioelemente, 2. Teil (Leipzig, Barth 1914), St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität (Leipzig, Teubner 1916), oder den zusammenfassenden Vortrag von O. Hönigschmid, B. 49, 1835 [1916].

nahme berechtigt, daß die chemischen Eigenschaften von Isotopen mit einer weit höheren Genauigkeit, als sie bei den meisten chemischen Versuchen erreicht werden kann, unter einander übereinstimmen, und können daher zum Studium der chemischen Eigenschaften eines Elementes je nach Zweckmäßigkeit einmal die eine und einmal die andere Art dieses Elementes heranziehen. Gewöhnlich geht man in der Weise vor, daß man aus dem in wägbarer Menge vorhandenen gewöhnlichen Isotop Schlüsse zieht auf das chemische Verhalten des Radioelementes unter Verhältnissen, die nicht oder nur schwer einer experimentellen Untersuchung zugänglich sind; so wissen wir über die chemischen Eigenschaften der meisten Radioelemente viel mehr, als durch direkte Versuche festgestellt worden ist, da ja die zahllosen Experimentaluntersuchungen, die mit dem altbekannten Isotop ausgeführt worden sind, unter Berücksichtigung der für die minimalen Mengen des Radioelementes geltenden besonderen Gesetze<sup>1)</sup> dessen Verhalten gegenüber den verschiedensten Reagenzien voraussagen lassen. Ich habe hier den umgekehrten Weg eingeschlagen: Ich habe versucht, unsere chemischen Kenntnisse über das Wismut durch das Studium der Eigenschaften seiner radioaktiven Isotope zu erweitern und zunächst einmal mit diesen unwägbaren geringen Mengen eine Synthese von Wismutwasserstoff zu versuchen; gelang sie, so war die Existenzfähigkeit der Verbindung erwiesen, und ihre Darstellung in wägbaren Mengen konnte nur mehr analoge Schwierigkeiten bieten, wie etwa die Einführung eines im Laboratorium bereits ausprobierten Verfahrens in den Großbetrieb.

Eine solche Problemstellung erschien in der Frage des Wismutwasserstoffs aussichtsreich, weil die Ausbeute, in der man ihn bei den ersten Versuchen zu erhalten hoffen durfte, jedenfalls nur einen kleinen Bruchteil der angewendeten Wismutmenge betragen konnte, und weil gerade die radioaktiven Meßinstrumente uns gestatten, durch geeignete Abstufungen in der Empfindlichkeit den Bereich der quantitativ bestimmbaren Mengen außerordentlich groß zu halten. Weiter unten wird ein Versuch beschrieben werden, wo nur der zehnmillionste Teil der ursprünglich angewendeten Wismutmenge zur Messung kam und trotzdem noch mit Sicherheit qualitativ und quantitativ bestimmt werden konnte; man begreift, wie schwer es wäre, einen solchen Versuch mit den gewöhnlichen analytisch-chemischen Methoden des Laboratoriums durchzuführen. Ein zweiter Grund, der die Anwendung radioaktiver Substanzen empfahl, lag darin, daß wir aus dem Beispiel

---

<sup>1)</sup> Siehe z. B. F. Paneth, Über die chemischen Reaktionen der Radioelemente (Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 11, 451 [1914]).

der Emanationen wissen, daß der Unterschied zwischen dem gasförmigen und kondensierten Zustand auch bei den allergeringsten Mengen noch überraschend scharf ausgeprägt ist. Einen festen Wismutwasserstoff zu suchen, erschiene auf diesem Wege aussichtslos, da seine Eigenschaften für uns nicht von denen des elementaren oder als Salz vorhandenen Wismuts zu unterscheiden wären; bei Entstehung eines gasförmigen aber war zu erwarten, daß eine bei gewöhnlicher Temperatur sonst nur in festem Zustand vorkommende radioaktive Substanz plötzlich große Ähnlichkeit mit den Emanationen, den einzigen bisher bekannten radioaktiven Gasen, zeigen würde.

Von den vier radioaktiven Arten des Elementes Wismut eignet sich zum Studium des hier vorliegenden Problems am besten das Thorium C, da es leicht erhältlich ist, eine genügende Lebensdauer besitzt, um die Ausführung chemischer Versuche zu ermöglichen, und sich durch seine Halbwertszeit von rund 1 Stde. rasch und sicher von den benachbarten Radioelementen seiner Zerfallsreihe unterscheiden läßt. Letzterer Vorteil geht dem Radium C ab, dessen Halbwertszeit der seiner Muttersubstanz Radium B immerhin so nahe liegt, daß bei unvollkommen definierten Meßanordnungen, zu denen man durch die Anlage der chemischen Versuche oft gezwungen ist, eine Entscheidung, in welchem Prozentsatz beide vorliegen, nicht mit derselben Sicherheit erfolgen kann; auch ist hier eine Verunreinigung durch Radium A und Radium-Emanation weniger einfach auszuschließen als in der Thoriumreihe, wo die entsprechenden Produkte infolge ihrer Kurzlebigkeit ohne weiteres zum Verschwinden gebracht werden können. Die meisten Experimente wurden aus diesem Grunde mit Thorium C ausgeführt, nur wenn besonders starke Aktivitäten nötig waren (beim Nachweis der Kondensation und Wiedervergasung des Wismutwasserstoffs und beim Demonstrationsversuch mit der leuchtenden Röhre), wurde an seiner Stelle Radium C verwendet, das im Wiener Radiuminstitut in wesentlich größeren Mengen zur Verfügung steht, als Thorium C.

Als aussichtsreichstes Verfahren zur Darstellung von Wismutwasserstoff mußte nach Durchsicht der in der Literatur vorliegenden Angaben die Zersetzung einer Wismut-Magnesium-Legierung durch verdünnte Säuren gelten; denn diese Methode wurde von Stock und Doht<sup>1)</sup> als die beste zur Gewinnung seines nächst niedrigeren Homologen, des Antimonwasserstoffs, ausprobiert, und nach dem Befund von Grube<sup>2)</sup> geht Magnesium mit Wismut eine ganz analoge Verbindung

<sup>1)</sup> A. Stock und W. Doht, B. 35, 2270 [1902].

<sup>2)</sup> G. Grube, loc. cit.

( $Mg_3Bi_2$ ) ein, wie mit Antimon ( $Mg_3Sb_2$ ). Es ergab sich nun die Frage, in welcher Weise man Thorium C mit Wismut legieren sollte. Von den verschiedenen, hier denkbaren Wegen wurde der einfachste gewählt, nämlich auf einem Magnesiumblech durch Exposition in Thorium-Emanation in bekannter Weise<sup>1)</sup> der aktive Niederschlag gesammelt. Wenn auch über die Art der Lagerung der Atome des aktiven Niederschlags auf seiner Unterlage noch nicht sehr viel bekannt ist, können wir doch annehmen, daß das Verhältnis der beiden Metalle zu einander bei der außerordentlich feinen Verteilung des Radioelementes auf und — zum Teil — in dem anderen und den beobachteten physikalisch-chemischen Besonderheiten<sup>2)</sup> am besten mit dem Ausdruck Legierung gekennzeichnet wird. Ob wir in dem vorliegenden Falle der Wismut-Magnesium-Legierung berechtigt sind, das Vorhandensein von Molekülen der Formel  $Mg_3Bi_2$  anzunehmen, wissen wir allerdings nicht, doch besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür. Außerdem ist, wenigstens für die Darstellung des  $SbH_3$ , die Präformierung dieses Valenztypus in der Magnesiumlegierung nur günstig, aber nicht notwendig, da sich Antimonwasserstoff in weniger guter Ausbeute ja auch aus einer Lösung eines Antimonsalzes durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff gewinnen läßt.

Jedenfalls erschien es auf Grund dieser Überlegungen nicht ausgeschlossen, daß man an Stelle einer durch Zusammenschmelzen erhaltenen Thorium-C-Magnesium-Legierung einfach ein mit Thorium C aktiviertes Magnesiumblech verwenden könne, und die Versuche haben diesen Erwägungen Recht gegeben; es konnte bei der Zersetzung eines so präparierten Blechs durch Säuren die Bildung einer gasförmigen Verbindung des Thorium C, die, wie die nähere chemische Diskussion ergibt, nur der gesuchte Wismutwasserstoff sein kann, einwandfrei festgestellt werden<sup>3)</sup>. Nachdem auch mit Radium C die entsprechende gasförmige Verbindung erhalten worden und hier der besonders überzeugende Versuch ihrer Kondensation durch Abkühlung und ihrer Wiederverdampfung durch Steigerung der Temperatur gelungen war, ging ich gemeinsam mit Hrn. E. Winternitz daran, aus gewöhnlichem inaktivem Wismut wägbare Mengen von Wismutwasserstoff darzustellen. Da wir nicht nur über die Existenzfähigkeit, sondern auch über die Darstellungsmethode und wichtigsten Eigenschaften bereits durch die Ergebnisse

<sup>1)</sup> Siehe irgend ein Lehrbuch der Radioaktivität.

<sup>2)</sup> Siehe die Arbeiten von St. Loria, Sitz.-Ber. Wien. Akad. **124**, 567, 1077 [1915]; T. Godlewski, ebenda **125**, 137 [1916]; R. W. Lawson, ebenda **127** [1918].

<sup>3)</sup> Vergl. Anzeiger d. Akad. d. Wiss. in Wien vom 24. Januar 1918.

der radio-chemischen Untersuchungen informiert waren, gelang es uns nach einer relativ kurzen Zeit, auch mit Hilfe der gewöhnlichen analytisch-chemischen Methoden die gasförmige Wismutverbindung nachzuweisen<sup>1)</sup>.

Die Mengen von Thorium C, an denen die Existenz des Wismutwasserstoffs erkannt wurde, betragen nur  $10^{-15}$  g; aus gewöhnlichem Wismut haben wir ihn bereits im Gewicht von  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  g gewonnen.

### 3. Nachweis der Existenz eines gasförmigen Wismutwasserstoffs.

#### a) *Der Grundversuch.*

Ein Magnesiumblech von 0,3 cm Breite und ungefähr 1,5 cm Länge wird nach Reinigung mittels Glaspapier über einem Radiothorpräparat aufgehängt. Um eine Beimengung von Thorium X zum aktiven Niederschlag zu vermeiden, muß das Radiothorpräparat sehr sorgfältig mit Seidenpapier abgeschlossen sein; ich erreichte dies in der Weise, daß ich das Präparat in ein kleines zylindrisches Glasschälchen von 1,3 cm Durchmesser und 1 cm Höhe brachte und das Schälchen hierauf mit zwei feuchten Seidenpapieren bedeckte, die noch naß an die Außenwände angedrückt wurden. Nach dem Trocknen bilden sie einen für Thorium X undurchlässigen Verschluss, während die Thorium-Emanation nach außen diffundieren kann.

Ein bloßes Auflegen von Seidenpapier auf das Schälchen, wie es sonst üblich ist, genügt für unsere Zwecke nicht, da ein geringer Bruchteil des Thorium X dann zwar nicht durch direkten Rückstoß, wohl aber, nachdem es einmal in die Luft gelangt ist, durch langsame Diffusion um das Papier herum an das Magnesiumblech zu gelangen vermag; und eine Beimengung von nur  $\frac{1}{1000}$  der zum Thorium C gehörenden Gleichgewichtsmenge ist bei unseren Versuchen schon ungemein störend, da die sich aus dem Thorium X entwickelnde Emanation ohne jeden Verlust in das Elektroskop getrieben wird und dort den Nachweis des gesuchten neuen radioaktiven Gases, des Thorium-C-Wasserstoffs erschwert, der auch nur in der Ausbeute von wenigen Promillen der angewendeten C-Menge dorthin gelangt.

Aufladen des Magnesiumblechs auf ein negatives Potential gegenüber den Wänden des Emanationsgefäßes begünstigt bekanntlich die Abscheidung des aktiven Niederschlages; man kann zu diesem Zweck das Radiothor enthaltende Glasschälchen in einen Metallzylinder stellen, durch dessen Ebonitdeckel der Draht, der das Magnesiumblech trägt, isoliert eingeführt ist. In einzelnen Fällen zog ich es aber vor, die Experimente nicht mit Magnesiumblech, sondern mit Magnesiumpulver auszuführen, da man dann durch einfaches Auswägen des gut durchgemischten Pulvers Präparate genau gleicher

<sup>1)</sup> Siehe die folgende Mitteilung.

Stärke herstellen kann, was für vergleichende Messungen praktisch ist; die Aktivierung des Pulvers erfolgte ohne jedes elektrische Feld in ganz einfacher Weise so, daß es auf den Boden einer Petri-Schale in möglichst dünner Schicht aufgestreut, das Schälchen mit Radiothor in die Mitte gestellt und hierauf der Deckel der Petri-Schale geschlossen wurde. Da hier der Vorteil einer großen zu aktivierenden Fläche zur Geltung kommt, war die Ausbeute auch ohne Feld eine sehr zufriedenstellende.

Wenn man in der beschriebenen Weise die Ablagerung von Thorium X verhindert und das Magnesium einige Stunden hindurch der Einwirkung der Thorium-Emanation aussetzt, so trägt es wenige Minuten nach dem Herausnehmen infolge des rachen Absterbens von Thorium-Emanation und Thorium A nur die beiden Radioelemente Thorium B und Thorium C. (Thorium B ist eine Bleiart; Thorium C eine Wismutart.) Das Magnesiumblech wird hierauf in einem geeigneten Meßapparat auf seine Aktivität geprüft<sup>1)</sup>; Magnesiumpulver, bei dem eine solche Bestimmung nur sehr ungenau ausführbar wäre, wurde bloß zu relativen Versuchen verwendet, so daß auf eine Messung der Ausgangsaktivität verzichtet werden konnte. Hierauf wird das Magnesium in ein Wägegläschen von 3 cm Durchmesser und 6 cm Höhe gebracht, in dessen Deckel ein kleiner Tropftrichter und zwei Gaseinleitungsrohren eingeschmolzen sind; durch zwei Federn kann der Deckel sicher befestigt werden<sup>2)</sup>. Die eine Röhre reicht bis nahe an den Boden; durch sie kann aus einer Bombe Stickstoff eingeleitet werden. Die andere beginnt erst am Deckel und steht in Verbindung mit dem Ansatzrohr eines Emanations-Elektroskops; zwischen dem eben beschriebenen Entwicklungsgefäß und dem Elektroskop ist ein dichtes Glaswoll- oder Wattfilter eingeschaltet.

Das Emanations-Elektroskop ist eigens für diesen Zweck in kleinen Dimensionen und einfacher Ausführung konstruiert worden. Seine Ionisationskammer besteht aus einem zylindrischen Gefäß von 10 cm Durchmesser und 14 cm Höhe, in dessen Deckel in bekannter Weise in einer Bernstein-Isolierung Zerstreungstilf und Blättchenträger befestigt sind; das Elektroskopblättchen ist durch ein mit zwei Glasfenstern versehenes, auf dem Deckel des Zylinders aufgeschraubtes Gehäuse geschützt. Um bei eventueller radioaktiver Verseuchung das Elektroskop rasch wieder in benutzbaren Zustand bringen zu können, ist die Grundplatte an dem Zylinder nicht angelötet,

<sup>1)</sup> Die entsprechende Galvanometer-Anordnung ist in dem genannten Buch von Meyer und Schweidler (S. 213) beschrieben.

<sup>2)</sup> Da Wismutwasserstoff nicht allzu empfindlich gegen organische Substanzen zu sein scheint, kann man sich selbstverständlich auch mit einem dreifach durchbohrten Korkstopfen behelfen; ein großer Teil der Versuche wurde mit diesem primitiveren Hilfsmittel ausgeführt.



sondern nur an seinem verbreiterten Rand mit Schrauben befestigt. Bei gutem Schliff genügt ein wenig Fett, um auch bei dieser Befestigungsart luftdichten Abschluß zu erzielen, und sie hat den Vorteil, daß der Zylinder mit wenigen Handgriffen vollständig geöffnet und dann leicht geputzt werden kann. Außerdem sind Innenwand des Zylinders, Grundplatte und Deckel (natürlich mit Ausnahme des Bernsteins) mit einem dünnen Eisenblech ausgekleidet und auch der Zerstreungsstift mit einer solchen Hülse überzogen, so daß man auch leicht alle diese verseuchten Teile entfernen, das Elektroskop inzwischen benützen und die Schutzbleche erst nach erfolgter gründlicher Reinigung mit Säuren und Schmirgelpapier wieder einsetzen kann. Die Ionisationskammer trägt zwei kurze metallene Ansatzröhren, eine unten, die andere auf der gegenüber liegenden Seite oben, welche mittels Vakuumschlauchs und Glashähnen verschlossen werden können.

Die Ausführung eines Versuches gestaltet sich nun folgendermaßen: Aus der Bombe wird Stickstoff in langsamem Strom durch das Entwicklungsgefäß in das Elektroskop geleitet und der natürliche Abfall desselben, der sich bei Ersetzung der atmosphärischen Luft durch den nahezu ebenso dichten Stickstoff nicht wesentlich ändert, bestimmt. Wenn man nun, während der Stickstoffstrom in ungeänderter Geschwindigkeit weiter durch das Entwicklungsgefäß streicht, aus dem Tropftrichter 0.2-n. Salzsäure auf das aktivierte Magnesium träufeln läßt, so tritt schon wenige Augenblicke nach Beginn der Säureeinwirkung im Elektroskop eine Aktivität auf; längeres Einleiten des Stickstoffstromes vermag sie nicht mehr wesentlich zu steigern, nach wenigen Minuten beginnt sie bereits merklich schwächer zu werden. Um ihre Natur kennen zu lernen, ist es notwendig, die Abfallskonstante zu bestimmen. Das Elektroskop wird daher verschlossen und etwa von 10 zu 10 Minuten eine Ablesung gemacht; das Resultat sämtlicher, in dieser Weise ausgeführten, sehr zahlreichen Messungen war, daß innerhalb der ersten Stunde die Aktivität auf etwas weniger als die Hälfte herabsinkt, daß aber schon von 90 Minuten an ein ganz regelmäßiger Abfall mit der Halbwertszeit des Thorium C = 60.8 Minuten erfolgt. Die für die Entscheidung der Frage nach der Natur der radioaktiven Substanz völlig ausreichende Meßgenauigkeit betrug etwa 1 %.

Die von vornherein nächstliegende Erklärung für den beschleunigten Abfall innerhalb der ersten anderthalb Stunden ist die, daß sich die radioaktive Substanz anfangs fein verteilt im Stickstoff schwebend befindet, aber allmählich an den Wänden und namentlich auf der Bodenfläche absetzt und dann ihre Strahlung nur mehr einseitig zur Geltung bringen kann. Um dies zu prüfen und gleichzeitig dem immerhin möglichen Einwand zu begegnen, daß auch die spätere regelmäßige Abfallszeit von einer Stunde durch eine derartige Lageänderung der radioaktiven Substanz vorgetäuscht oder beeinflußt sei, wurden ein paar Versuche in der Weise angeführt, daß das Entwick-

lungsgefäß mit einem evakuierten Glocken-Exsiccator verbunden wurde, auf dessen Boden ein Staniolblatt lag. In das mit Stickstoff gefüllte Entwicklungsgefäß wurde Säure eintropfen gelassen, der sich aus dem Magnesium entwickelnde Wasserstoff durch Öffnen der Hähne in den Exsiccator gesaugt, dieser geöffnet und das Staniolblatt, auf dem sich, wenn unsere Deutung richtig ist, bereits ein Teil der radioaktiven Substanz niedergeschlagen haben muß, in einem gewöhnlichen  $\alpha$ -Strahlen-Elektroskop zur Messung gebracht. Hier konnte keine nachträgliche Lageänderung der radioaktiven Substanz erfolgen, und es zeigte sich auch, daß jetzt die Aktivität vom Augenblick der ersten Messung an, die schon 9 Minuten nach Beginn der Säureeinwirkung vorgenommen wurde, vollkommen regelmäßig mit der Periode des Thorium C abfiel.

Ich wendete Magnesiumbleche an, die so stark aktiviert waren, daß ihre beiden Seiten zusammen einen Sättigungsstrom von rund 50 e. st. E. unterhielten; dies entspricht gewichtsmäßig einer Menge Thorium C von der Größenordnung  $10^{-12}$  g. Ein Vergleich dieser angewendeten Menge mit der im Elektroskop wiedergefundenen, die man aus dessen Eichkurve und Kapazität unschwer errechnen kann, zeigte, daß regelmäßig nur ein bis zwei Promille hinübertransportiert wurden. Wenn das aktivierte Magnesium nicht frei von Thorium X ist, so geht gleichzeitig mit dem Thorium C auch Thorium-Emanation über, aus der sich dann im Elektroskop Thorium B bildet; der Abfall, den die Messungen ergeben, ist dann entsprechend verlangsamt. Wenn man aber vollkommen Thorium-X-freie Präparate verwendet, sinkt die Aktivität im Elektroskop im Verlauf von 10 Stunden auf einen unmeßbar geringen Betrag herab, woraus man schließen kann, daß die Menge des Thoriums B, die auf gleiche Weise wie das Thorium C in das Elektroskop gelangt, höchstens 1 % der zu diesem gehörenden Gleichgewichtsmenge betragen kann. Als Ergebnis der radioaktiven Messungen können wir also vorläufig Folgendes aussprechen:

Bei der Zersetzung eines oberflächlich mit Wismut und Blei legierten Magnesiums durch verdünnte Salzsäure werden einige Promille des Wismuts in einen solchen Zustand überführt, daß sie von einem Gasstrom durch ein Wattfilter hindurchgetrieben werden können; beim Blei ist keine derartige Wirkung zu beobachten.

Aus dem letzten Satz können wir gleich einen wichtigen Schluß ziehen. Da es bekannt ist, wie außerordentlich schwer fein verteilte verstäubte Substanzen von Absorptionsmitteln oder Filtern zurückgehalten werden, liegt die Vermutung nahe, daß Thorium C einfach infolge der Einwirkung der lösenden Säure versprüht wird. Dieser Verdacht kann teilweise durch den Hinweis darauf entkräftet werden, daß Filter der angewendeten Dichte erfahrungsgemäß genügen, die

gasförmigen Emanationen von ihren staubförmig darin schwebenden festen Zerfallsprodukten sowie von Tröpfchen radioaktiver Flüssigkeit zu reinigen, daß sie also Thorium C zurückzuhalten im Stande sind. Viel beweisender aber ist die Tatsache, daß Thorium B nicht in das Elektroskop gelangt. Würde es sich um eine rein mechanische Wirkung handeln, so müßte ihr Thorium B genau so gut unterliegen, da es sich in demselben Verteilungszustand auf der Oberfläche des Magnesiums befindet; gerade die ständige Kontrolle, die man in der Abwesenheit von Thorium B dafür hat, daß ein mechanisches Mitreißen nicht in Frage kommt, macht die Verwendung der mit Thorium B und Thorium C aktivierten Bleche weit empfehlenswerter, als reine Thorium-C-Bleche, die natürlich unschwer (z. B. durch Elektrolyse) zu erhalten wären. Der Fall liegt ähnlich wie bei Adsorptionsversuchen<sup>1)</sup>, wo auch aus dem Verhältnis der adsorbierten Thorium-B- und Thorium-C-Mengen viel mehr erschlossen werden konnte, als aus den absoluten Zahlen. Wir können demnach den im letzten Abschnitt formulierten Satz durch folgende Festsetzung ergänzen:

Das Wismut verdankt seine abnorme Flüchtigkeit nicht einem rein mechanischen Verspritztwerden durch die lösende Säure.

Mehr können wir aus den geschilderten Beobachtungen nicht unmittelbar erschließen. Eine Analyse des übergebenden Wismuts, um festzustellen, in welcher chemischen Bindungsform es sich befindet, ist natürlich bei den minimalen Mengen, um die es sich hier handelt, ausgeschlossen. Wir können nur so vorgehen, daß wir die verschiedenen chemischen Deutungsmöglichkeiten diskutieren und durch Variation der Versuchsbedingungen ihren Kreis immer mehr einzuschränken versuchen.

#### b) *Variation der Versuchsbedingungen.*

Man könnte zunächst geneigt sein, dem Watte- und Glaswollefilter eine selektive Wirkung zuzuschreiben in dem Sinn, daß es Thorium B vollständig zurückhält, Thorium C dagegen zum Teil passieren läßt. Ähnliches ist von Godlewski bei Papierfiltern konstatiert worden, die aus neutralen wäßrigen Lösungen beträchtlich mehr B als C adsorbieren<sup>2)</sup>. Um diese Deutungsmöglichkeit auszuschließen, genügt es, die Versuche unter Weglassung jedes Filters zu wiederholen; zwar gelangt bei raschem Gasstrom und kurzer Verbindungsrohre zwischen Entwicklungsgefäß und Elektroskop dann

<sup>1)</sup> K. Horovitz und F. Paneth, Ph. Ch. 89, 513 [1915].

<sup>2)</sup> T. Godlewski, Anzeiger d. Akad. d. Wiss. in Wien vom 14. Oktober 1915.

begreiflicherweise leicht etwas verspritztes B in die Ionisationskammer, der Überschuß von C über B bleibt aber immer noch so gewaltig, daß wir der An- oder Abwesenheit des Filters keine wesentliche Rolle zuerkennen dürfen.

Da es sich weder um einen mechanischen Transport noch um eine Wirkung des Filters handelt, bleiben zur Erklärung nurmehr Unterschiede in der Flüchtigkeit zwischen den Verbindungen des Bleis und des Wismuts, die durch die Einwirkung der Salzsäure gebildet werden. Man denkt hier natürlich zunächst an die Chloride, denn die Hauptmenge des Thoriums C sowohl wie Thorium B geht wie das Magnesium in diese Form über und läßt sich in der im Entwicklungsgefäß zurückbleibenden Lösung nachweisen. Nun ist tatsächlich von F. v. Lerch die Beobachtung gemacht worden, daß Thorium-C-Chlorid wesentlich flüchtiger als Thorium-B-Chlorid ist und unter Umständen schon bei Wasserbad-Temperatur verdampft; bei Zusatz von Schwefelsäure aber verschwand dieser Effekt<sup>1)</sup>. Ich wendete darum bei einigen Versuchen statt der Salzsäure 0.2-n.-Schwefelsäure an, aber ohne die geringste Beeinträchtigung der Wirkung zu bemerken. Konnte man beim Wismutchlorid noch daran denken, seine Flüchtigkeit als Erklärung gelten zu lassen, so fällt beim Wismutsulfat diese Möglichkeit natürlich nicht nur infolge der negativen Versuche Lerchs weg.

Daß die Flüchtigkeit des Wismutchlorids bei Zimmertemperatur — und umso mehr die der anderen Wismutsalze — zu geringfügig ist, um die hier beobachteten Effekte zu erklären, wurde noch auf einem anderen Wege gezeigt, nämlich durch oberflächliche Chlorierung der aktivierten Magnesiumbleche mittels Chlorgas. Zunächst wurde festgestellt, daß Salzsäure als Gas ebenso wie beim Auftropfen seiner wäßrigen Lösung wirkt. Zu diesem Zweck wurden zwischen Stickstoffbombe und Elektroskop zwei Entwicklungsgefäße der oben beschriebenen Art geschaltet, das Magnesiumblech in das zweite gelegt und, nachdem einige Zeit der Stickstoffstrom darübergestrichen und der natürliche Abfall des Elektroskops gemessen worden war, durch den Tropftrichter des ersten Gefäßes verdünnte Salzsäure einfließen gelassen, bis der Boden eben bedeckt war. Die schwachen Salzsäuredämpfe, die der Stickstoffstrom nun zum Magnesiumblech im zweiten Gefäß führte, genügten, um deutliche Mengen von Thorium C ins Elektroskop zu bringen, ohne daß an der blanken Oberfläche des Magnesiums eine Veränderung zu sehen war. Ja die Reaktion ist so empfindlich, daß man es vermeiden muß, in dem Ent-

<sup>1)</sup> F. v. Lerch, Sitz.-Ber. Wien. Akad. 123, 699 [1914].

wicklungsgefäß, in dem sich das Magnesiumblech befindet, die 0.2-n. Salzsäure im Glasröhrchen des Tropftrichters unterhalb des Hahnes stehen zu lassen; das spurenweise Entweichen gasförmiger Salzsäure aus dem Flüssigkeitsmeniskus läßt sonst schon vor dem Auftropfen der Säure einen meßbaren Teil des Thoriums C in das Elektroskop gelangen — eine Wirkung, die verständlich ist in Anbetracht des Umstandes, daß der aktive Niederschlag größtenteils auf der obersten Atomschicht des Magnesiumblechs sitzt. Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß die gleichen oder nur wenig geringeren Wirkungen wie mit Salzsäure auch durch Auftropfen von 0.2-n. Salpetersäure und mit den Dämpfen von 1-n. Salpetersäure erzielt werden können. Wenn man aber den eben beschriebenen Versuch mit den zwei Entwicklungsgefäßen in der Weise abändert, daß man statt Salzsäure oder Salpetersäure in das erste Gefäß Chlorwasser einfließen läßt, so ist das nun vom Stickstoffstrom mitgeführte Chlorgas nicht im Stande, auch nur die geringste Menge Thorium C ins Elektroskop zu transportieren, auch nicht, wenn man die Konzentration des Chlorwassers und die Versuchsdauer so groß wählt, daß zuletzt das Magnesiumblech deutlich an der Oberfläche angegriffen ist. Da durch Chlorgas nur eine Verwandlung des Magnesiums und Wismuts in Chlorid denkbar ist, haben wir in dem hier geschilderten Versuch wohl einen deutlichen Beweis dafür, daß die Veränderung durch Chlorwasserstoffgas, die die Flüchtigkeit des Wismuts zur Folge hat, keine Chlorierung ist, sondern offenbar mit dem Wasserstoffgehalt der Salzsäure, den sie mit der Schwefelsäure und Salpetersäure teilt, zusammenhängt.

Einen letzten Einwand, daß die Salzsäure und Schwefelsäure deshalb weniger Thorium B verstäuben als Thorium C, weil Blei von diesen Säuren schwerer angegriffen wird, können wir mit dem Hinweis darauf erledigen, daß dieser Unterschied dann bei Verwendung von Salpetersäure fortfallen müßte, was nicht der Fall ist.

Da wir also in dem Verhalten der entstehenden Salze ebenso wenig eine Erklärung für die Flüchtigkeit des Wismuts finden konnten, wie im Verstäubtwerden oder in der Anwesenheit des Filters, müssen wir eine andere chemische Wirkung der verwendeten Säuren als die der Salzbildung heranziehen. Hier kommt nun bloß noch die Bildung eines Hydrids in Betracht, analog etwa der bei einer Antimon-Magnesium-Legierung eintretenden Reaktion. Mit dieser Annahme steht nun der Umstand, daß Thorium B nicht in das Elektroskop überführt wird, in bester Übereinstimmung, da die Existenz eines Bleiwasserstoffs sehr unwahrscheinlich, die eines Wismutwasserstoffs aber trotz des Fehlschlagens der bisherigen Versuche zu seinem Nachweis

durchaus nicht unplausibel ist. Wir ziehen darum aus unseren Versuchen den Schluß, daß sich bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf eine Wismut-Magnesium-Legierung in prozentuell geringer Menge Wismutwasserstoff bildet.

#### 4. Untersuchung der Beständigkeit des Wismutwasserstoffs.

Man findet häufig die Ansicht ausgesprochen, daß die Ermittlung der Bildungsbedingungen des Wismutwasserstoffs deshalb nicht gelinge, weil er so außerordentlich unbeständig sei. Zu dieser Ansicht mußte schon auf Grund der bisherigen Versuche ein Fragezeichen gesetzt werden, da es keinen merkbaren Unterschied in der Ausbeute macht, ob der Weg zwischen Entwicklungsgefäß und Elektroskop länger oder kürzer gewählt wird, die Lebensdauer des Wismutwasserstoffs daher jedenfalls nicht nur nach Sekunden zählen kann. Um eine genauere Schätzung seiner Beständigkeit bei Zimmertemperatur durchzuführen, wurde bei einem Versuch das entwickelte Gas nicht in das Elektroskop, sondern in ein mit Hähnen verschließbares röhrenförmiges Glasgefäß von rund 30 ccm Inhalt geleitet; das transportierende Gas war hierbei nicht Stickstoff, sondern Wasserstoff. Das verschlossene Gefäß wurde sodann an das Elektroskop angesetzt, wobei durch eine entsprechende Schaltung von T-Stücken mit Winkelhähnen die Möglichkeit geschaffen war, zuerst sämtliche Verbindungsteile, inklusive die Bohrungen der Hähne, mit Wasserstoff zu füllen, ehe der Wasserstoffstrom durch das Gefäß in das Elektroskop geleitet wurde. Dadurch wurde jede Berührung mit Luft, die eventuell eine raschere Zersetzung hätte hervorrufen können, vermieden. Unmittelbar vor der Ionisationskammer des Elektroskops war ein dichtes Glaswollfilter zum Zurückhalten von staubförmigem Thorium C, in das sich die Wasserstoffverbindung bei der Zersetzung zunächst verwandeln muß, angebracht. Wurde bei dieser Versuchsanordnung 5 Minuten nach der Füllung des Glasgefäßes der noch vorhandene Wismutwasserstoff in das Elektroskop überführt, so konnte höchstens eine ganz geringe Abnahme konstatiert werden; blieb das Gas 50 Minuten eingeschlossen, so sank der Gehalt auf rund 20 %. (Die Abnahme infolge radioaktiven Zerfalls ist dabei natürlich in Abzug gebracht.) Bemerkenswert sei, daß das Glasgefäß während der ganzen Zeit dem Licht einer hellen elektrischen Lampe ausgesetzt und der zu diesem Versuch verwendete Wasserstoff einem Kipp-Apparat entnommen und nicht besonders gereinigt war, also jedenfalls etwas Sauerstoff enthielt; es ist recht wahrscheinlich<sup>1)</sup>, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des

<sup>1)</sup> Vergl. die Befunde von A. Stock und O. Guttmann bei Antimonwasserstoff, B. 37, 885 [1904].

Wismutwasserstoffs in reinstem, sorgfältig getrocknetem Wasserstoff noch wesentlich geringer ist. Jedenfalls können wir schon aus diesem Versuch schließen, daß Wismutwasserstoff nicht viel unbeständiger ist als Antimonwasserstoff, sondern bei Zimmertemperatur einige Zeit aufbewahrt werden kann.

In Analogie zum Arsen- und Antimonwasserstoff müßten wir dagegen erwarten, daß er gegen Temperatursteigerung sehr empfindlich ist. Zur Probe darauf wurde zwischen Entwicklungsgefäß und Elektroskop ein U-förmig gebogenes Hartglasrohr eingeschaltet, das in einen Aluminium-Heizblock nach Stock<sup>1)</sup> tauchte; durch Deckel aus Asbestpappe war dafür gesorgt, daß der ganze innerhalb des Blocks befindliche Teil des Glasrohrs, der eine Länge von 17 cm hatte, annähernd auf die Temperatur des Blocks erhitzt werden mußte. Die Geschwindigkeit des Gasstroms — auch hier kam Wasserstoff zur Anwendung — wurde bei den einzelnen Versuchen möglichst konstant gehalten, so daß sie untereinander recht wohl vergleichbar sind; absolute Bedeutung kommt den gefundenen Zahlen selbstverständlich nicht zu, da der Grad der Zersetzung ja auch von der Weite der Glasröhre, der Zeitdauer, während welcher das Gas der erhöhten Temperatur ausgesetzt ist, also der Geschwindigkeit des Gasstromes usw. abhängt. Wenn wir die bei Zimmertemperatur gefundene Menge als Normalwert annehmen, so blieben unzersetzt: Bei 160° 35 %, bei 250° 9 %, bei 350° 6—7 %. Wir erkennen eine bemerkenswert starke Wirkung von relativ geringen Temperaturen.

Schließlich sollte untersucht werden, wie sich Wismutwasserstoff beim Durchleiten durch eine glühende Röhre verhält. Zu diesem Zweck wurde ein zwischen Entwicklungsgefäß und Elektroskop geschaltetes Hartglasrohr mittels eines starken Brenners an einer Stelle bis zur Rotglut erhitzt, die durchgehende Menge Thorium C gemessen und der Versuch sodann bei ganz gleicher Anordnung, nur ohne Erhitzung, wiederholt. Die beim ersten Versuch erhaltene Menge Thorium C war geringer als  $\frac{1}{2}$  % der bei Zimmertemperatur durchgehenden. Dies ist nahezu die Grenze der bei dieser Anordnung erreichbaren Meßgenauigkeit, wir können daher wohl mit Recht von einer vollständigen Zersetzung bei Glühtemperatur sprechen.

Es war nicht ohne Interesse, festzustellen, ob sich auch diese geringen Mengen Wismut in der beim Arsen und Antimon von der Marshschen Probe her bekannten Weise nach der Zersetzung des Hydrürs an den Wänden des Glasrohres niederschlagen. Bei einer

<sup>1)</sup> Siehe z. B. A. Stähler, Handb. der Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie (Leipzig 1913), I, S. 506.

Wiederholung des Versuches wurde darum das Glaswollfilter zwischen erhitztem Rohr und Elektroskop entfernt; trotzdem gelangte auch eizt nur eine minimale Menge Thorium C in das Elektroskop. Wir müssen daraus schließen, daß im Augenblick der Zersetzung des gasförmigen Wismuthydrids die nunmehr als Metall im Wasserstoffstrom schwebenden Wismutteilchen nicht nur die Fähigkeit verloren haben, das Glaswollfilter zu passieren, sondern nicht einmal mehr auf längere Strecken vom Gas mitgeführt werden. Unsere früher gezogenen Schlüsse, daß nur eine gasförmige Verbindung erklären könne, wieso Thorium C in das Elektroskop gelangt, erfahren dadurch eine neuerliche Bestätigung. Ich konnte aber auch noch direkt nachweisen, wo sich das Wismut niederschlägt; zu diesem Behuf wurde die Glasröhre in Stückchen von etwa 1 cm Länge zerschnitten und jedes für sich in genau gleicher Stellung in einem  $\alpha$ -Strahlen-Elektroskop auf seine Aktivität geprüft. Dabei ergab sich, daß die Röhre etwa 4 cm vor der Mitte der darunter gestellten Flamme aktiv zu werden begann, in der Entfernung von 3 cm das Maximum ihrer Aktivität hatte, an der Mittelstelle der Erhitzung fast ganz inaktiv wurde und erst 1 1/2 cm dahinter sich wieder zu einem zweiten, etwas geringeren Maximum erhob. 3 cm hinter der erhitzten Stelle war überhaupt keine Aktivität mehr nachzuweisen. Hätten wir es nicht mit unwägbar geringen Mengen zu tun, so müßte sich die Erscheinung also so darstellen, daß bei kräftigem Glühen des Rohres vor der Flamme ein starker und hinter ihr ein schwacher Wismutspiegel sich absetzt. Wie in der zweiten Mitteilung gezeigt werden wird, haben wir auch diese auf rein radiologischem Wege gezogene Schlußfolgerung vollkommen bestätigt gefunden.

##### 5. Kondensation und Wiederverflüchtigung des Wismutwasserstoffs.

Zur Erkenntnis der Gasnatur der Thorium- und Radium-Emanation war der von Rutherford und Soddy<sup>1)</sup> erbrachte Beweis, daß sie durch tiefe Temperatur kondensiert werden können, von besonderer Wichtigkeit. Es war mein Bestreben, denselben Beweis auch für die Gasnatur der hier vorliegenden Verbindungen des Thoriums C und Radiums C zu liefern.

Es sei zunächst daran erinnert, daß sich bei den Emanationen eine starke Abhängigkeit der Verflüssigungstemperatur von der Menge der Emanation gezeigt hat, wie dies theoretisch durchaus verständlich ist. Der Siedepunkt der Radium-Emanation ist  $-64^{\circ}$ , falls sie kein fremdes Gas enthält und ihr Dampfdruck gleich dem Atmosphären-

<sup>1)</sup> E. Rutherford und F. Soddy, Phil. Mag. 5, 561 [1903].



druck ist; bei den meisten Experimenten beträgt aber der Partialdruck der Radium-Emanation nur einen verschwindenden Bruchteil des gesamten Gasdrucks, und ihre Verflüssigungstemperatur sinkt dementsprechend bis auf etwa  $-165^{\circ}$  <sup>1)</sup>). Auch bei meinen Versuchen mußte ich daher darauf gefaßt sein, eine viel tiefere scheinbare Kondensationstemperatur zu finden, als man nach Analogie zum Arsen- und Antimonwasserstoff erwarten sollte. Da der Siedepunkt des letzteren bei  $-18^{\circ}$  oder  $-17^{\circ}$  liegt <sup>2)</sup>, ist für den Wismutwasserstoff bei Atmosphärendruck eine etwas höhere Temperatur wahrscheinlich, obwohl die Unregelmäßigkeit, die Pfeiffer beim Schmelzpunkt des Triphenylwismuts festgestellt hat <sup>3)</sup>, zur Vorsicht bei diesem Schluß mahnt.

Tatsächlich ließ sich durch Leiten der gasförmigen Thorium-C-Verbindung durch ein zur Vergrößerung der kühlenden Fläche mit Glasperlen gefülltes U-Rohr, das mittels einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aceton auf  $-83^{\circ}$  abgekühlt war, keine wesentliche Abnahme der in das Elektroskop gelangenden Menge erreichen. Erst durch Anwendung flüssiger Luft als Kühlmittel wurde eine starke Wirkung erzielt. Ich benutzte bei diesen Versuchen Magnesiumbleche, die statt mit Thorium-B—Thorium-C mit Radium-B—Radium-C aktiviert waren; die dadurch erreichbare Aktivität beträgt nämlich beim großen Radiumbesitz des Wiener Instituts für Radiumforschung mehr als das Hundertfache der mit Thorium C erhältlichen, und nur bei einer solchen Steigerung der Anfangsaktivität konnte ich hoffen, nicht nur den Effekt der Kondensation zu finden, sondern auch konstatieren zu können, ob sich etwa ein Bruchteil der kondensierten Menge wieder in den Gaszustand überführen läßt. Die Aktivierung erfolgte durch negatives Aufladen des Magnesiumblechs in einer Atmosphäre von Radium-Emanation während etwa 3 Stunden. Das Blech wurde sodann herausgenommen, zur Befreiung von anhaftender Emanation stark abgeblasen und mehrmals rasch durch eine Bunsen-Flamme gezogen, was bei einiger Übung ohne Gefahr einer Entzündung des Magnesiums geschehen kann; dadurch gelingt es, wie die folgenden

<sup>1)</sup> E. Rutherford, *Phil. Mag.* **17**, 723 [1909]; R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay, *Soc.* **95**, 1073 [1909]; A. Laborde, *Le Radium* **6**, 289 [1909]; **7**, 294 [1910]; R. W. Boyle, *Phil. Mag.* **20**, 955 [1910], **21**, 722 [1911]; A. Fleck, ebenda **29**, 337 [1915]; St. Loria, *Sitz.-Ber. Wien. Akad.* **124**, 829 [1915].

<sup>2)</sup> K. Olszewski, *M.* **7**, 371 [1886]; A. Stock und W. Doht, *B.* **35**, 2270 [1902].

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer, *B.* **37**, 4620 [1904].

Messungen zeigten, die Emanation bis auf weniger als  $10^{-7}$  der Gleichgewichtsmenge zu entfernen<sup>1)</sup>.

Nachdem durch einen eigenen Versuch mit einem viel schwächeren Blech festgestellt worden war, daß in Übereinstimmung mit der Isotopentheorie hier bei der Zersetzung durch verdünnte Säure praktisch nur Radium C und kein Radium B in das Elektroskop gelangt, und daß die Ausbeute von derselben Größenordnung ist wie bei den Versuchen mit Thorium C (einige Promille), wurde zum eigentlichen Verflüssigungsversuch ein Blech verwendet, das rund  $2 \cdot 10^{-11}$  g Radium C trug. Die im Elektroskop wiedergefundene Menge war geringer, als der hunderttausendste Teil davon; wir können demnach sagen, daß nicht einmal 1 % des entwickelten Wismutwasserstoffs das in die flüssige Luft getauchte U-Rohr unkondensiert zu passieren vermochte. Auch bei Radium-Emanation beobachtet man, falls eine Strömungsmethode angewendet wird, niemals restloses Verschwinden der Gasphase<sup>2)</sup>; ob die Verwendung eines Wasserstoffstromes statt des von mir bei dem geschilderten Versuch benutzten Stickstoffs für die Kondensation besonders günstig ist, wie man nach analogen Beobachtungen bei Radium-Emanation erwarten kann<sup>3)</sup>, muß noch eigens untersucht werden.

Um die Menge des Wismutwasserstoffs zu bestimmen, die sich bei Temperaturerhöhung wieder in gasförmigem Zustand zurückgewinnen läßt, wurde die Versuchsanordnung etwas abgeändert. Zunächst wurde das stärkst aktive Magnesiumblech, das erhalten werden konnte, und das rund  $5 \cdot 10^{-10}$  g Radium C trug, mit Schwefelsäure zersetzt und die gesamte gewonnene Menge von Wismutwasserstoff im U-Rohr kondensiert, ohne daß das Elektroskop angeschaltet war; dadurch wurde vermieden, daß seine Isolation durch die geringen unkondensiert bleibenden Reste von Radium C verschlechtert würde. Sodann wurde das Entwicklungsgefäß entfernt, um den Einfluß seiner  $\gamma$ -Strahlen auf das Elektroskop zu beseitigen und um dem Einwand zu entgehen, daß vielleicht nach Entfernung der flüssigen Luft im Entwicklungsgefäß sich noch neuer Wismutwasserstoff gebildet habe, und der Stickstoffstrom nun direkt in das U-Rohr und von hier weiter in das

<sup>1)</sup> Da es wegen der Gefahr der Verseuchung schwer ist, gleichzeitig mit starken Präparaten zu hantieren und schwache zu messen, hatte Hr. Robt. W. Lawson die große Gefälligkeit, die Vorbereitung der mit Radium C induzierten Bleche für meine Versuche zu übernehmen. Ich möchte ihm hierfür ebenso wie für seine Freundlichkeit, mich öfter bei lange fortgesetzten Messungsreihen abzulösen, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

<sup>2)</sup> R. W. Boyle, loc. cit.

<sup>3)</sup> E. Rutherford und F. Soddy, loc. cit.

Elektroskop geleitet. So lange die Kühlung mit flüssiger Luft andauerte, war kein Auftreten von Aktivität im Elektroskop wahrnehmbar; 2—3 Minuten nach Entfernung des Dewarschen Gefäßes aber begann sich das Blättchen des Elektroskops rascher zu bewegen und steigerte seine Geschwindigkeit noch etwa 3 Minuten hindurch, worauf sie konstant blieb — also ein Gang, der durchaus der allmählichen Erwärmung und dadurch offenbar bewirkten Vergasung entsprach. Das Elektroskop wurde nun verschlossen und der Abfall der Aktivität bestimmt; es ergab sich, daß sie durch reines Radium C hervorgerufen war, der Effekt also nicht etwa von letzten Spuren kondensierter und dann wieder verdampfter Radium-Emanation herührte. Aus dem Betrag der Aktivität ließ sich — unter Berücksichtigung des Zerfalles während der 20 Minuten dauernden Kondensation — berechnen, daß nur  $5 \cdot 10^{-7}$  der auf dem Magnesiumblech befindlichen Radium-C-Menge in das Elektroskop gelangt sind. Unter der Annahme, daß die Ausbeute an Wismutwasserstoff bei der Zersetzung durch Säure bei diesem Versuch wie bei allen ähnlichen einige Promille betragen habe und diese Menge praktisch vollständig kondensiert worden sei, ergibt sich, daß nur Bruchteile eines Promilles der kondensierten Menge sich wieder im Gaszustand zurückgewinnen ließen. Hierin liegt ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Emanationen, die als Edelgase keinerlei Veränderungen erleiden und sich quantitativ wiedererhalten lassen; da es bei den hier verwendeten Mengen von Wismutwasserstoff unmöglich ist, daß sich eine zusammenhängende Flüssigkeitsschicht von mehreren Molekülen Dicke bildet, sondern fast alle Moleküle direkt an der Glaswand festgehalten werden müssen, ist es sehr verständlich, daß die hierbei ins Spiel tretenden adsorbierenden Kräfte eine chemische Zersetzung der Substanz bewirken. Es war mehr als man mit Sicherheit erwarten konnte, daß schon bei diesen unwägbaren geringen Mengen überhaupt eine Wiedervergasung einwandfrei festzustellen war, und die Hoffnung scheint berechtigt, daß mit größeren Mengen die Operation der Reinigung von beigemengtem Wasserstoff mittels flüssiger Luft genau so gut durchzuführen sein wird, wie bei Antimonwasserstoff.

#### 6. Nachweis der Existenz eines gasförmigen Poloniumwasserstoffs.

Durch vorstehend beschriebene Versuche ist die Existenz eines gasförmigen Wismutwasserstoffs wohl genügend sichergestellt; wir wissen jetzt, daß die Reihe der Verbindungen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  und  $\text{SbH}_3$  trotz der starken Abnahme der Beständigkeit, die sie bei steigendem Atomgewicht zeigen, erst durch ein letztes, wesentlich schwereres Glied zum Abschluß kommt. Die den Chemiker zunächst

interessierende Frage ist nun, ob es nicht gelingt, in der Nachbargruppe (VIb) des periodischen Systems auch noch das schwerste Endglied aufzufinden, also die Reihe  $\text{OH}_2$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{SeH}_2$  und  $\text{TeH}_2$  durch einen gasförmigen Poloniumwasserstoff zu ergänzen. Auch in dieser Reihe nimmt zwar die Beständigkeit der Wasserstoffverbindung mit steigendem Atomgewicht rasch ab, der Sprung in den chemischen Eigenschaften vom Tellur zum Polonium ist aber jedenfalls weniger groß, als der vom Antimon zum Wismut, so daß dieses Argument gegen die Existenz eines Poloniumwasserstoffs mit Rücksicht auf die beim Wismut erzielten Ergebnisse keine Kraft mehr besitzt.

Die Möglichkeit, daß das »Dvitellur«, wie Mendelejeff das damals noch unbekannte Element Polonium nannte, ein Hydrid bilden könnte, wurde von ihm in seinem in London im Jahre 1889 gehaltenen Faraday-Vortrag schon erwähnt und für den Fall der Existenz eine noch größere Unbeständigkeit als beim Tellurwasserstoff vorausgesetzt<sup>1)</sup>. Mehr als diese Möglichkeit konnte man auch später aus der Betrachtung des periodischen Systems nicht herauslesen; seit Entdeckung des Wismutwasserstoffs aber mußte man wohl die Existenz eines Poloniumwasserstoffs aus allgemein chemischen Gründen bereits für sehr wahrscheinlich halten. Schon früher war aber noch ein physikalisches Argument hinzugetreten; abgesehen von der noch unaufgeklärten, aber vielleicht in Zusammenhang stehenden Beobachtung, daß sich Polonium besonders gern auf stark Wasserstoff okkludierenden Metallen niederschlägt<sup>2)</sup>, hatte Lawson bei sehr exakter Messung der von Polonium in Wasserstoff hervorgerufenen Ionisation eine merkwürdige Störung festgestellt, für die er folgerichtig den hypothetischen Poloniumwasserstoff als beste Erklärungsmöglichkeit bezeichnete<sup>3)</sup>. Ich versuchte, diese Verbindung durch eine radiochemische Umgestaltung der bekannten Methoden zur Gewinnung von Tellurwasserstoff darzustellen und ihre Gasnatur durch entsprechende Experimente zu beweisen. Die Versuche waren erfolgreich<sup>4)</sup>.

Das beste Verfahren zur Gewinnung von Poloniumwasserstoff, das ich bisher auffinden konnte, ist dem für Wismutwasserstoff angewendeten sehr ähnlich. Es wird auch eine Legierung mit Magnesium benützt, die aber, da eine entsprechend starke Aktivierung mit Polonium durch Exposition in Radium-Emanation nicht zu erzielen ist, elektrolytisch hergestellt wird. Ein gereinigtes Magnesiumblech wird

<sup>1)</sup> D. Mendelejeff, Soc. 55, 634 [1889].

<sup>2)</sup> F. Paneth und G. v. Hevesy, M. 34, 1605 [1913].

<sup>3)</sup> R. W. Lawson, Sitz.-Ber. Wien. Akad. 124, 509 [1915].

<sup>4)</sup> Vergl. Anzeiger d. Akad. d. Wiss. in Wien vom 24. Januar 1918.

zu diesem Zweck in eine ganz schwach salzsaure Poloniumchloridlösung als Kathode eingehängt und während einiger Minuten ein Strom von rund  $10^{-4}$  Ampère durchgeschickt, wobei das Magnesiumblech keine Spur eines sichtbaren Beschlages erhalten darf. Die notwendige reine Poloniumchloridlösung erhält man am besten in der Weise, daß man aus einer konzentrierten Radiobleintratlösung zuerst größere Mengen von Polonium frei von Radium E, Radium D und Blei auf einem Goldblech abscheidet<sup>1)</sup>, hiervon durch Salzsäure herunterlöst, fast zur Trockne eindampft und mit Wasser entsprechend verdünnt. Da diese Lösung nur Polonium enthält, kann die Stromstärke relativ stark gewählt werden, ohne daß sich auf dem Magnesium eine Verunreinigung abscheidet; man kann die Zeitdauer der Elektrolyse infolgedessen kurz halten, was wichtig ist, da das Magnesiumblech ja durch die verdünnte Säure langsam angegriffen wird. Die Stärke der Präparate wurde meist so bemessen, daß rund  $10^{-8}$  g Polonium zu einem Versuch verwendet wurden.

Wird ein so präpariertes Magnesiumblech in dem oben beim Wismutwasserstoff beschriebenen Apparat durch verdünnte Säure zersetzt und ein Gasstrom darüberhin in das Elektroskop geleitet, so tritt in diesem eine Aktivität auf, die im Lauf eines Tages keinen Abfall erkennen läßt, also jedenfalls von Polonium herrührt. Einschalten beliebig dichter Filter ändert nichts an dem Effekt, und wir kommen also unter Anwendung der beim Wismutwasserstoff auseinandergesetzten Schlüsse, die hier nicht wiederholt werden sollen, zum Resultat, daß das Polonium als gasförmiger Poloniumwasserstoff hinübergeführt worden ist. Er scheint in seinem Verhalten dem Wismutwasserstoff sehr ähnlich zu sein, wie ja bei der großen Analogie, die die schon bekannten Verbindungen der beiden Elemente zeigen, zu erwarten stand; namentlich dürfte er auch nicht weniger beständig sein. So ist bemerkenswert, daß statt eines Wasserstoff- oder Stickstoffstroms auch ein Sauerstoffstrom zum Transport des Gases verwendet werden kann, ohne daß die Ausbeute merklich sinkt. Diese ist bei der bisher verwendeten Methode schlechter als im Fall des Wismutwasserstoffs; es gelang noch nicht, mehr als einige Zehntel Promille in den Gaszustand zu überführen. Abkühlung des U-Rohres, durch das der Poloniumwasserstoff streicht, mittels eines Kohlensäure-Aceton-Bades auf  $-84^{\circ}$  hat höchstens teilweise Kondensation zur Folge, ebenso wie beim Wismutwasserstoff; der Einfluß eines Bades von flüssiger Luft wurde hier noch nicht geprüft, doch ist an seiner Wirkung wohl nicht zu zweifeln. Die Untersuchung der Eigenschaften

<sup>1)</sup> Angaben über die einzuhaltenden Kathodenpotentiale siehe bei G. v. Hevesy und F. Paneth, M. 34, 1605 [1913]; 36, 45 [1915].

des Poloniumwasserstoffs ist überhaupt dadurch erschwert, daß er bei jedem Versuch das Elektroskop dauernd verseucht, sich also die Gebrauchsfähigkeit nicht wie beim Wismutwasserstoff von selbst nach einigen Stunden wieder herstellt, sondern eine umständliche Reinigung nötig ist. Dies ist der Grund, warum mit Polonium noch nicht so viele Versuche ausgeführt werden konnten wie mit Wismut; das nähere Studium muß einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

### 7. Schlußbemerkungen.

Die gasförmigen Wasserstoffverbindungen des Wismuts und Poloniums, deren Existenz durch die obigen Versuche erwiesen ist, können sowohl von Seite des Chemikers wie des Radiologen ein gewisses Interesse beanspruchen.

Was zunächst ihre stöchiometrische Zusammensetzung betrifft, so ist zwar bisher eine experimentelle Untersuchung bei den geringen Mengen noch nicht durchführbar gewesen, da es sich aber um Wasserstoffverbindungen handelt, die bekanntlich bei jedem Element nur in einer Wertigkeitsstufe vorkommen, so wird wohl niemand daran zweifeln, daß dem Wismutwasserstoff als höherem Homologen des Antimonwasserstoffs die Formel  $\text{BiH}_3$  und dem Poloniumwasserstoff als höherem Homologen des Tellurwasserstoffs die Formel  $\text{PoH}_3$  zugeschrieben werden muß.

Die auffallendste Eigenschaft beider Gase ist ihre große Dichte. Beim Wismutwasserstoff beträgt sie, je nachdem ob er aus dem gewöhnlichen inaktiven Wismut, aus Thorium C oder Radium C hergestellt ist, 211, 215 oder 217 (auf  $\text{O}_2 = 32$  bezogen), beim Poloniumwasserstoff 213. Wir haben es hier, abgesehen von den Emanationen (Radium-Emanation = 222, Thorium-Emanation = 220), mit den schwersten bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Substanzen zu tun. Während die Emanationen aber einatomig sind, bestehen diese Gase aus vier- resp. dreiatomigen Molekülen, und man sieht daraus, daß der Gaszustand bei so schweren Partikeln nicht etwa nur in dem Ausnahmefall der Edelgase schon bei Zimmertemperatur erreicht werden kann. Besonders günstig ist es, daß wenigstens der Wismutwasserstoff sich wahrscheinlich in solchen Mengen wird fassen lassen daß er in denselben Apparaten wie die gewöhnlichen Gase untersucht werden kann; dadurch ist die Möglichkeit zu einer direkten Prüfung gegeben, welche Regeln und Gesetze ihren Geltungsbereich unverändert bis zu so hohen Dichten erstrecken.

Aber auch wenn wir nicht mit wägbaren Mengen arbeiten, sondern die radioaktiven Eigenschaften des Wismut- und Poloniumwasserstoffs zu ihrem Nachweis heranziehen, können wir eine Erweiterung

unserer Kenntnisse erhoffen, weil die von den Emanationen auf das Verhalten von Gasen bei extremen Verdünnungen gezogenen Schlüsse ja zunächst doch nur für Edelgase mit Sicherheit Geltung beanspruchen können. Zum Beispiel konnte die Frage nach der Ursache der Kondensation äußerst verdünnter Gase noch nicht völlig geklärt werden, und es steht zu vermuten, daß die Entscheidung zwischen den verschiedenen Auffassungen, echter Verflüssigung<sup>1)</sup> oder Adsorption<sup>2)</sup>, durch Anwendung unedler Gase erleichtert werden wird. Beim Wismutwasserstoff besitzen wir obendrein die Möglichkeit, durch Mischung seiner Isotope in geeigneten Verhältnissen einen kontinuierlichen Übergang von den geringsten nur radiologisch nachweisbaren Quantitäten bis zu wägbaren Mengen herzustellen und so die Änderung der Kondensationstemperatur mit der Menge in einem außerordentlich großen Bereich zu verfolgen. Sowohl Wismut- wie Poloniumwasserstoff bieten uns ferner im Gegensatz zu den trägen Emanationen ein Mittel, Gasreaktionen in extremer Verdünnung zu studieren; schon der einfachste Fall ihrer Selbstzersetzung in Abhängigkeit von katalytischen Einflüssen dürfte theoretisch nicht uninteressant sein<sup>3)</sup>.

Die Fähigkeit des Wismuts und Poloniums, Wasserstoff gegenüber als negativer Bestandteil zu fungieren, ist valenztheoretisch wichtig; in letzter Zeit hat besonders Kossel<sup>4)</sup> im Anschluß an ältere Überlegungen von Abegg und Drude die polare Verschiedenheit positiver und negativer Valenzen betont und in überzeugender Weise auf die große Bedeutung aufmerksam gemacht, die die Stellung jedes Elements zu dem nächstliegenden Edelgas für seine Valenzbetätigung hat. Nun ist Polonium nur 2, Wismut 3 Plätze im periodischen System von dem Edelgas Emanation getrennt; ihre Neigung, durch Aufnahme von 2 resp. 3 Elektronen dessen stabile Elektronen-Konfiguration zu erreichen, sollte darum beträchtlich sein. Es paßt sehr gut in den Rahmen der von Kossel entwickelten Vorstellungen, daß tatsächlich die Hydride nunmehr aufgefunden wurden und die Lücken, die er in seiner Darstellung des periodischen Systems in der letzten

<sup>1)</sup> E. Rutherford, loc. cit.; R. W. Boyle, loc. cit.

<sup>2)</sup> A. Laborde, loc. cit.

<sup>3)</sup> Da gleichzeitig mit der chemischen auch die radioaktive Zersetzung vor sich geht, haben wir es hier mit einer besonderen Form »dualen Zerfalls« zu tun, für die, falls sich herausstellen sollte, daß der chemische Zerfall in dieser großen Verdünnung streng monomolekular ist, sogar dieselbe Formel wie für den bekannten dualen radioaktiven Zerfall (F. Soddy, Phil. Mag. 18. 739 [1909]) gelten würde.

<sup>4)</sup> W. Kossel, Ann. d. Phys. 49, 229 [1916].

Reihe mangels nachgewiesener Wasserstoffverbindungen lassen mußte<sup>1)</sup>, durch diese beiden Elemente jetzt ausgefüllt werden können. Allerdings trifft hier nicht zu, daß »bei den Atomen, die beiderlei (positive und negative) Funktion zeigen, als charakteristisch diejenige überwiegt, die zu der näher liegenden stabilen Form führt«<sup>2)</sup>, da der chemische Charakter des Wismuts ja viel mehr durch seine Metallnatur bestimmt ist; doch hängt dies, abgesehen von der allgemeinen Abnahme der negativen Eigenschaften mit wachsendem Atomgewicht, wohl auch damit zusammen, daß die Kosselsche Theorie in ihrer heutigen Form nur etwas über die Stabilität einmal gebildeter Verbindungen aussagt — die ist beim Wismutwasserstoff, wie wir gesehen haben, tatsächlich überraschend groß —, nicht aber über die Widerstände, die sich etwa der Entstehung dieser Verbindung in den Weg stellen. Gerade diese Widerstände sind aber für das chemische Verhalten eines Elements auch bedeutungsvoll, und ihr Studium wird im Fall des Wismuts hoffentlich interessante Aufschlüsse bringen<sup>3)</sup>. Eine nähere Diskussion der Übereinstimmung mit dieser oder anderen Valenztheorien wird erst fruchtbar sein, wenn die Eigenschaften der beiden neuen Hydride näher bekannt sind; nach Analogieschlüssen ist es wahrscheinlich, daß  $\text{BiH}_3$  schwach,  $\text{PoH}_2$  stark sauren Charakter hat<sup>4)</sup>. In diesem Zusammenhang sei auch betont, daß meine Versuche im Fall des Bleis die allgemeine Ansicht, daß dieses Element kein Hydrid zu bilden imstande ist, bestätigt haben; oder, vorsichtiger ausgedrückt, daß sie gezeigt haben, daß aus einer Blei-Magnesium-Legierung sich unter gleichen Bedingungen nicht einmal 1 % der beim Wismut schon so geringen Ausbeute gewinnen läßt.

Den Radiologen interessieren neben den allgemeinen Eigenschaften eines Elements und seiner Verbindungen auch noch die besonderen der einzelnen Elementarten. Er wird darum vielleicht gelegentlich neben dem gewöhnlichen Poloniumwasserstoff auch noch das Hydrid des Radium A herstellen, was keine Schwierigkeiten bieten kann; die übrigen Polonium-Isotope sind zu kurzlebig für eine chemische Unter-

<sup>1)</sup> loc. cit., S. 251.

<sup>2)</sup> loc. cit., S. 246.

<sup>3)</sup> Die oben erwähnte Beobachtung von Lawson ist durch den Nachweis, daß es einen Poloniumwasserstoff tatsächlich gibt, in ihrem Verlauf noch nicht völlig aufgeklärt; sie legt aber den Gedanken nahe, nicht nur beim Polonium, sondern auch beim Wismut die Bildungsbedingungen der Hydride unter dem Einfluß starker Radiumstrahlen und elektrischer Entladungen, deren Wirkungen ja meist große Ähnlichkeit miteinander haben, zu untersuchen.

<sup>4)</sup> Vergl. L. Bruner, Z. El. 19, 861 [1913].



suchung. Vom Element Wismut dagegen sind sämtliche Arten verwendbar, also abgesehen von den erwähnten (gewöhnliches Wismut, Thorium C und Radium C) auch noch Aktinium C und Radium E; Radium-E-Wasserstoff wird das erste  $\beta$ -strahlende radioaktive Gas sein.

Die Darstellung von Thorium-C-Wasserstoff nach dem oben beschriebenen Verfahren ist so außerordentlich einfach und in mancher Hinsicht lehrreich, daß sich der Versuch für jedes radiologische Praktikum eignen dürfte; man kann als eindrucksvolle Unterscheidung von den Emanationen etwa noch seine vollständige Zersetzung beim Leiten durch eine glühende Röhre damit kombinieren. Nicht unerwähnt will ich schließlich lassen, daß sich auch leicht ein hübscher Vorlesungsversuch mit radioaktivem Wismutwasserstoff anstellen läßt, wenn man über sehr stark aktive Präparate verfügt. Er veranlaßt wie jede  $\alpha$ -strahlende radioaktive Substanz Sidotsche Blende (kristallisiertes Zinksulfid) zu lebhafter Scintillation; wenn man ein Glasrohr mit diesem Pulver beschickt, statt des Elektroskops an das oben beschriebene Entwicklungsgefäß anschaltet und einen langsamen Gasstrom durchschickt, so läßt sich im verdunkelten Saal zeigen, daß kurz nach Auftropfen der Säure auf das Magnesiumblech an der Eintrittsstelle des Gasstroms in das Rohr ein Leuchten auftritt, das sich allmählich weiter fortpflanzt und das ganze Rohr erfüllt. Ebenso wie bei den Emanationen erhalten die Zuschauer dadurch unmittelbar den Eindruck eines leuchtenden Gases.

Wien, Institut für Radiumforschung der kais. Akademie der Wissenschaften, und Prag, Lehrkanzel für anorganische und analytische Chemie der k. k. Deutschen Technischen Hochschule.

### 166. Fritz Paneth und Erich Winternitz: Über Wismutwasserstoff. II. Mitteilung.

(Eingegangen am 27. Juli 1918.)

#### 1. Darstellung von Wismutwasserstoff in wägbaren Mengen.

In der voranstehenden Mitteilung ist die Methodik auseinandergesetzt, wie sich die Radiochemie zur Lösung präparativ-chemischer Fragen heranziehen läßt, und durch eine Kombination von Aktivitätsmessungen mit verschiedenen chemischen Experimenten der Nachweis geführt worden, daß sich bei der Zersetzung einer Wismut-Magnesium-Legierung durch verdünnte Säuren in der Ausbeute von einigen Promillen gasförmiger Wismutwasserstoff bildet. Je nach der Wismutart, die angewendet wurde, war die Ausgangsmenge verschieden; bei Thorium C betrug sie in der Regel  $10^{-12}$ , bei Radium C  $10^{-10}$  g.